

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/08777  
10.07.03  
REC'D 01 AUG 2003  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 5月26日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-148029

[ ST.10/C ]:

[ JP 2003-148029 ]

出 願 人  
Applicant(s):

住友電気工業株式会社

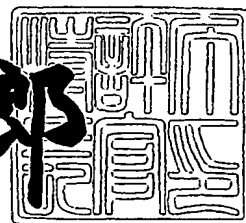
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3048266

【書類名】 特許願

【整理番号】 103I0150

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 38/00

【発明の名称】 窒化ケイ素多孔体

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

【氏名】 河合 千尋

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井・正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107279

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ケイ素多孔体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均アスペクト比が 3 以上の柱状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子と少なくとも 1 種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる多孔体であって、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、カソードルミネッセンスにより可視光線または紫外線を発光する機能を持つことを特徴とする窒化ケイ素多孔体。

【請求項 2】 柱状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子表面が、光触媒機能を有する粒子又は膜で被覆されている請求項 1 記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 3】 窒化ケイ素多孔体の表面に、光触媒機能を有する粒子の堆積層又は膜が形成されている請求項 1 記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 4】 波長が 400 nm 以下の紫外線を発光する請求項 1～3 のいずれかに記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 5】 300～320 nm にピーク波長を持つ紫外線を発光する請求項 1～4 のいずれかに記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 6】 希土類元素として少なくとも Gd を含む請求項 1～5 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 7】 希土類元素として Gd と Y を含む請求項 1～6 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 8】 気孔率が 30 % 以上である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 9】 平均細孔径が 0.1～5  $\mu\text{m}$  である請求項 1～8 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 10】 3 点曲げ強度が 100 MPa 以上である請求項 1～9 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体を有する発光デバイス。

【請求項 12】 請求項 1～10 のいずれか一項に記載の窒化ケイ素多孔体を有するろ過フィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、またはカソードルミネッセンスにより紫外線または可視光線を発光する機能を持つ窒化ケイ素多孔体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、耐熱性が高く、高強度、高透過性セラミックフィルタの必要性が高まっている。このようなセラミックスフィルタは例えば食品、薬品分野などにおいて使用されている。従来この分野では、有機膜が使用されてきたが、セラミックスには有機膜にはない優れた耐熱性、耐圧性、耐薬品性、高い分離能を持ち、有機膜を代替しつつある。さらに、多孔質膜は触媒担体や微生物培養担体などのバイオリアクターなどとしても使用されている。

## 【0003】

各種セラミックスの中でも窒化ケイ素は高強度、高靱性、高耐熱衝撃性、高耐薬品性を持つ構造用セラミックス材料であり、フィルタ材質として非常に有望である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を多孔体としたフィルタについては、柱状構造を持つ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が、希土類元素（Sc、Yおよびランタン系元素をいう）の化合物を少なくとも1種を含んだ結合相によって互いに三次元絡み合い構造をなすよう接着されている多孔体が発明されている。

## 【0004】

例えば特許文献1では、柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子が酸化物系結合相を介してランダムに配向した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体が高強度特性を持ち、ろ過フィルタとして使用した場合に、高い透過性能を示すことが示されている。該 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体は以下のプロセスにより製造される。すなわち、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末と焼結助剤としての希土類元素の酸化物を所定の組成で混合後、成形し、不活性ガス中で焼成することにより作製できる。希土類元素とはSc、Y、及び原子番号57～71の元素をいう。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を助剤として用いた場合、焼成温度において $\text{Y}_2\text{O}_3$ と原料Si

$\text{Si}_3\text{N}_4$ の表面に存在する $\text{SiO}_2$ が液相を形成し、この中に $\text{Si}_3\text{N}_4$ の一部が溶解し、再析出する際に柱状に成長した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が生成して多孔質構造が創製され则认为られている。

## 【0005】

上記 $\text{Si}_3\text{N}_4$ フィルタは、一般のフィルタと同じく、多孔体中の細孔のサイズによってろ過を行うこと以外の機能を持たない。すなわち、例えば、細孔径よりも小さな有機成分の粒子、細菌、およびウイルス等はろ過により捕集することができない。これらを捕集して透過液をクリーンにするためには、多孔体の細孔径をこれらの粒子、細菌、ウイルスのサイズよりも小さくするしか方法がない。しかし、細孔径を低下させると、ろ過操作における圧力損失が大きくなって透過性能が大きく低下するという大きな課題がある。また、多孔体組織の一部が破損して細孔径が大きくなってしまった場合には、透過液中に細菌などが混入してしまうという欠点があった。

## 【0006】

単なるろ過機能だけでなく、ろ過時にフィルタ自体が紫外線を放射して有機物を分解、あるいは細菌やウイルス等を殺菌する機能を持つセラミックフィルタとして、特許文献2が発明されている。これは、 $\text{GaN}$ や $\text{ZnO}$ 等のワイドバンドギャップを持つ半導体からなる発光層を多孔質にしてフィルタ機能を持たせ、ろ過時に捕捉される、あるいはろ過中にフィルタの細孔を通過中に紫外線を発生させ、光触媒と組み合わせて有機物粒子や細菌、ウイルスなどを分解または殺菌するというものである。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特許第2683452号公報

## 【特許文献2】

特願2002-202837

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記紫外線発光多孔体には下記問題点があった。

◎ 細孔制御が困難

ワイドバンドギャップを持つ半導体を多孔質化する方法としては、半導体粉末の堆積層を形成する、あるいは、一旦緻密な層を形成した後で細孔を形成するなどの方法があるが、いずれも多孔体の細孔径を制御するのは工程が多く容易ではない。

◎ 強度が低い

セラミックス粒子を堆積させた構造、または緻密なセラミックスを陽極酸化などにより多孔質化したものは、粒子間の結合が弱く強度が低い。

◎ 透過性能が小さい

球状粒子が半結合した多孔体をフィルタとして使用した場合、その透過性能が低い。

◎ 耐熱熱衝撃性が低い

強度が小さいため、同時に耐熱衝撃性も低くなる。

したがって、本発明は上記問題点を解決した多孔体を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する構造の多孔体として本発明者らは窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 多孔体をベース材料とする可視光線又は紫外線を発光する多孔体を発明した。すなわち、

(1) 平均アスペクト比が3以上の柱状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子と少なくとも1種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる多孔体であって、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、カソードルミネッセンスにより可視光線または紫外線を発光する機能を持つことを特徴とする窒化ケイ素多孔体、である。

【 0 0 1 0 】

この多孔体は以下の特徴を持つ場合もある。すなわち、

(2) 柱状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子表面が、光触媒機能を有する粒子又は膜で被覆されている

(3) 窒化ケイ素多孔体の表面に、光触媒機能を有する粒子の堆積層又は膜が形成されている

(4) 波長が400nm以下の紫外線を発光する

(5) 300～320nmにピーク波長を持つ紫外線を発光する

(6) 希土類元素として少なくともGdを含む

(7) 希土類元素としてGdとYを含む

(8) 気孔率が30%以上である

(9) 平均細孔径が0.1～5μmである

(10) 3点曲げ強度が100MPa以上である。

【0011】

本発明はまた、

(11) 上記の特性をもった窒化ケイ素多孔体を有する発光デバイス

(12) 上記特性をもった窒化ケイ素多孔体を有するろ過フィルタである。

【0012】

上記構成とすることにより、本発明の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体は、以下のような特徴を持つ。すなわち、

◎ 細孔制御が容易

本発明の多孔体の細孔径は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の構造自体で決まるため細孔径制御が容易である。

◎ 高強度

強度は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体で決まるため構造体としての強度が高い。

◎ 透過性能が高い

フィルタとして使用した場合の透過性能は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の細孔形状と細孔径で決まるため、透過性能が高い。

◎ 耐熱衝撃性が低い

高強度であり、かつ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の熱膨張係数も小さいので耐熱衝撃性も高い。

【0013】



本発明では、柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を焼結し、多孔体を作製する際に、焼結助剤として多くの希土類元素の内 $\text{Gd}$ を用いることによって、酸化物系結合相自体が波長が400nm以下の紫外線発光機能を持つことを見出した。上記焼結過程で形成される $\text{SiO}_2$ -希土類酸化物系液相中には $\text{Si}_3\text{N}_4$ が溶解、再析出するが、 $\text{Si}$ と $\text{N}$ の一部は液相中に残存するために、多孔質構造が形成された後の結合相には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ -希土類元素系の化合物が生成する。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 助剤系では、 $\text{YSiO}_2\text{N}$ 、 $\text{YNSiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Y}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$ 等が生成される。これらの一部はアモルファスであり、一部は結晶化している。

## 【0014】

これらの酸化物または酸窒化物はバンドギャップが大きく、紫外線発光のための母体材料としてのポテンシャルを持つ。これらの母体材料に $\text{Gd}$ が添加された材料に例えば、励起光源として波長が300nm以下の紫外線や電子線等が照射されると、これらの励起光線が持つエネルギーにより、 $\text{Gd}$ イオン中の電子が直接または間接的に基底状態から励起状態に励起され、再び基底状態に遷移する際に、エネルギーを光として放出する。一般的には、 $\text{Gd}$ イオンからの発光波長は約311nmである。

## 【0015】

本発明の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体は以下のようにして作製できる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末と焼結助剤としての希土類元素の酸化物を所定の組成で混合後、成形し、不活性ガス中で焼成する。希土類元素とは $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、及び原子番号57～71の元素をいう。例えば、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ を助剤として用いた場合、焼成温度において $\text{Gd}_2\text{O}_3$ と原料 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の表面に存在する $\text{SiO}_2$ が液相を形成し、この中に $\text{Si}_3\text{N}_4$ の一部が溶解し、再析出する際に柱状に成長した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が生成して多孔質構造が創製される。液相成分は冷却過程で固化して結合相として $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の表面または、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子同士の粒界に存在する。結合相は $\text{Si}-\text{O}-\text{N}-\text{Gd}$ 系の酸化物または酸窒化物であり、 $\text{GdSiO}_2\text{N}$ 、 $\text{GdNSiO}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $\text{Gd}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$ 等の可能性があり、これらはアモルファスまたは結晶質である。発光は、これ

らの母材となる化合物中に存在する発光中心である G d イオンの 4 f 軌道や 5 d 軌道の基底状態と励起状態とのエネルギー遷移により生じる。G d を添加する場合は比較的安価な Y を同時に添加してもよい ( $G d_2O_3 - Y_2O_3$  助剤とする)。この場合は、紫外線の発光強度はやや低下する。

## 【 0 0 1 6 】

上記  $Si_3N_4$  多孔体の  $Si_3N_4$  粒子表面には、光触媒機能を持つ粒子又は膜を被覆してもよい。この構造の場合、 $Si_3N_4$  粒子の表面又は  $Si_3N_4$  粒子同士の界面に存在する蛍光体相から放射された可視光線又は紫外線は、直接光触媒に照射されるため、光触媒機能を極めて効率よく発揮させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

光触媒としては、一般には紫外線で機能を発揮する  $TiO_2$  系材料が主であるが、近年では可視光線でも機能を発揮する光触媒が開発されている。G d 以外の希土類元素の添加では、一般には E u は赤色 ( $E u^{3+}$ ) 又は青色 ( $E u^{2+}$ )、T b や E r は緑色、T m は青色、というように可視光線も発光させることができるので、これらの元素が含まれている場合は、可視光線で機能する光触媒を用いればよい。但し、可視光線で機能を発揮する光触媒は、紫外線で機能を発揮する光触媒よりは光触媒機能は低い。また、可視光線が放射される場合は、 $Si_3N_4$  多孔体自体が各種ディスプレイ用蛍光材料として使用できる。

## 【 0 0 1 8 】

また、光触媒機能としては、有機物の分解や細菌の殺菌等の目的以外に、光触媒による超親水性付与効果も発揮できる。例えば、水を主成分とする廃液を  $Si_3N_4$  多孔体フィルタでろ過する場合、フィルタ内部を通過するときの抵抗が小さくなるために、より優れた透過性能を持つフィルタとすることができる。

## 【 0 0 1 9 】

また、各  $Si_3N_4$  粒子の表面ではなく、 $Si_3N_4$  多孔体の表面に光触媒機能を有する粒子の堆積層又は膜が形成されていてもよい。この場合は、発光層である  $Si_3N_4$  多孔体と光触媒層が分離した構造となるため、放射された可視光線又は紫外線が光触媒に照射される程度は、各  $Si_3N_4$  粒子表面が光触媒で被覆されている場合と比較すると低くなる。そのため、光触媒機能は相対的には低下するこ

とになるが、この構造でも構わない。

#### 【0020】

本発明の最も好ましい態様としてはGd添加で紫外線を発生させることにある。Gd添加の場合は、311nmの紫外線が最も強く放射されるが、波長は母材種の種類、結晶性等により長波長側へシフトする場合もある。一般には、母材半導体材料の結晶性が高いほど311nm付近にピークを持つ発光のスペクトルがシャープで高発光強度になる。

#### 【0021】

作製した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の柱状粒子の平均アスペクト比は3以上である。3未満では多孔体のJIS3点曲げ強度が100MPa未満となり、耐熱衝撃性が低下すると共に、焼結時に緻密化してしまい気孔率が30%未満となり透過性能が低下する。アスペクト比は基本的には助剤である希土類酸化物と原料 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末表面の $\text{SiO}_2$ 量の比、粉末混合時にバインダーとして用いる炭素を含む成分の量、および焼結温度等により制御できる。焼結温度は、液相が出現する温度で決まる。例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 助剤系では、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ 系の液相出現温度は約1750℃であるので、この温度以上にすることで柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の生成量が増加する。

#### 【0022】

焼結助剤量が多いほど、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の表面に存在する結合相量が増加して、発光強度は増大するので好ましいが、多すぎる場合は柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が生成しなくなる。焼結助剤の適量は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末に対して、4~15wt%程度である。これより少ない場合も柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が生成しにくくなる。

#### 【0023】

希土類酸化物に富む組成や高い焼結温度ではアスペクト比は大きくなる傾向がある。炭素成分が多いと、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面の $\text{SiO}_2$ が炭素により還元されるので、結果として希土類酸化物に富む組成となり高アスペクト比となる。原料としては通常 $\alpha$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を用いるが $\beta$ 型でもかまわない。 $\alpha$ 型のほうが液相に溶解しやすいので柱状粒子は成長して高アスペクト比になりやすい。

原料粉末の粒径が大きいほど柱状粒子は粗大化して細孔径が大きくなる。細孔

径分布がシャープな多孔体とするにはサブミクロンサイズで粒径分布の小さい $\alpha$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末を用いるのが好ましい。このとき生成する $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の平均細孔径は $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。さらに粒径を大きくするためには助剤にFeなどの粒成長を促進する元素を微量添加させてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体は、交流電圧印加等により紫外線発光する機能を持つので、光触媒と組み合わせたフィルタとして用いると透過性能が高く処理能力に優れ、高強度・高耐熱衝撃性で信頼性が高く、かつ有機物の分解や殺菌が同時に行える新しい機能を持ったセラミックスフィルタとなる。特に、排水等の水系液体をろ過する際は超親水性が発現するため、さらに透過性能が高くなる。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体をフィルタとして用いると、有機物や細菌、ウイルス等をフィルタ表面または内部で捕捉し、さらに、捕捉したこれらの捕集物に対して、極めて近距離で可視光線又は紫外線を照射することができ、その結果、捕集物を分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルタとなる。また、フィルタの細孔径が有機物や細菌、ウイルス等よりも大きい場合でも、これらがフィルタ中を透過する際に紫外線により分解、殺菌することもできる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の多孔体は、大気中の汚染物質となる $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、COガス、ディーゼルバティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。また、製品種としては、上記分野のあらゆるフィルタに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルタ、下水濾過フィルタ、各種浄水器、防虫剤、その他大面積発光ガラス・壁などにも応用可能である。

## 【 0 0 2 7 】

また、紫外線は、は虫類の育成に有効であるため、は虫類を飼育する際の紫外線光源としても有効である。本発明の多孔体を用いたデバイスの表面に、紫外線

照射により発光する性質を持つ各種の蛍光体を配置しておくこと、放射された紫外線により励起された蛍光体から可視光線も発生させることができるため、紫外線と可視光線の両方を放射する発光デバイスとなる。また、紫外線はビタミンDの育成に必要な光であり、多孔質半導体中の細孔を温床としてビタミンDを効率よく合成することもでき、このようなバイオリアクターとしても有効に利用できる。

## 【 0 0 2 8 】

また、本発明の窒化ケイ素多孔体は、希土類元素として例えばY、Eu、Tb、Tmを用いることにより可視光線を発生させることもできる。この場合は軽量で高強度の信頼性の高い蛍光体として利用できる。

## 【 0 0 2 9 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を説明する。

## 実施例 1

平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  又は  $2.2 \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末に、助剤として平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末を表 1 記載のように添加した混合粉末を有機バインダー（メチルセルロース）と混合し、一軸成形により成形後、大気中、温度  $500^\circ\text{C}$  で  $1 \text{ hr}$  焼成してバインダー中の炭素成分の一部を除去した。その後、窒素中、温度  $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ 、圧力 4 気圧で  $2 \text{ hr}$  焼成して  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体を作製した。表 1 中、助剤 1 wt % 及び助剤 2 wt % は、混合粉末（助剤 1 + 助剤 2）中の各助剤の割合を示す。

得られた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体の細孔径を水銀ポロシメーターで測定した。曲げ強度は J I S 3 点曲げ試験を行い強度を測定した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子のアスペクト比（長径／短径）を SEM で観察した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体に波長  $193 \text{ nm}$  のエキシマレーザを照射して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体から放射される光の波長を分光計で測定した。

輝度を輝度計で測定し、No. 1 ～ No. 8 の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体中 1 番輝度が高かった No. 8 の輝度を 100 とした相対輝度を求めた。

結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 3 0 】

【表 1】

No.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 粒径 ( $\mu$ m)	助剂1	助剂2	助剂1 wt%	助剂2 wt%	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt%	助剂 (wt%)	焼結温 度(°C)	気孔率 (%)	アスペクト比	平均細孔 径( $\mu$ m)	発光ピーク 波長(nm)	相対輝度	曲げ強度 (MPa)
1	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.0	0.0	92	8	1800	50.0	11.0	0.80		0	266
2	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.3	4.7	92	8	1800	49.5	11.0	0.79	312	15	265
3	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.9	15.1	92	8	1800	49.6	10.9	0.78	310	21	264
4	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	92	8	1800	49.1	11.2	0.78	311	51	271
*5	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	99	2	1800	50.0	2.8	0.40	312	3	88
*6	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	92	8	1600	50.0	1.6	0.40	312	1	33
7	2.2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	92	8	1800	49.5	11.0	4.80	311	52	201
8	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	86	14	1800	49.1	9.2	0.78	311	100	166

\*は比較例

## 【0031】

No. 2～No. 8の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体に約311nmにピーク波長を持つ紫外線発光が見られた。 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 量が増加するほど輝度は高くなった。

焼結温度が低いNo. 6、助剤量が少ないNo. 5の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の場合は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子のアスペクト比が3未満になり、強度が低下すると共に輝度も低下した。

No. 1の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体は、波長300～350nmの範囲では発光ピークが見られなかったが、350nm以上の範囲では、450nmにピーク波長を持つ発光が見られた。

## 【0032】

## 実施例2

平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末に、助剤としての平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 粉末を表2記載のように添加した混合粉末を有機バインダー（メチルセルロース）と混合し、一軸成形により成形後、大気中、温度500℃で1hr焼成してバインダー中の炭素成分の一部を除去した。その後、窒素中、温度1800℃、圧力4気圧で2hr焼成して $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体を作製した。表2中、助剤1wt%及び助剤2wt%は、混合粉末（助剤1＋助剤2）中の各助剤の割合を示す。

得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の細孔径を水銀ポロシメーターで測定した。曲げ強度は、JIS3点曲げ試験を行い強度を測定した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子のアスペクト比（長径／短径）をSEMで観察した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体に波長325nmのHe-Cdレーザを照射して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体から放射される光の波長を分光計で測定した。

輝度を輝度計で測定し、No. 9～No. 14の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体中1番輝度が高かったNo. 14の多孔体の輝度を100とした相対輝度を求めた。

結果を表2に示す。また、No. 9、11、14の発光スペクトルを図1に示す。

## 【0033】

【表 2】

No.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 粒径 (μm)	助剂1	助剂2	助剂1 wt%	助剂2 wt%	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> wt%	助剂 (wt%)	焼結温 度(°C)	気孔率 (%)	7入へ外比	平均細孔 径(μm)	発光ピーク 波長(nm)	相対輝度	曲げ強度 (MPa)
9	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100.0	0.0	92	8	1800	50.0	10.9	0.45	449	20	255
10	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.4	4.6	92	8	1800	50.0	10.8	0.44	450	29	255
11	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.2	14.8	92	8	1800	47.0	9.7	0.42	450	30	265
12	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72.0	28.0	92	8	1800	43.1	8.7	0.40	450	32	297
13	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.1	60.9	92	8	1800	41.0	8.0	0.38	451	33	322
14	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	92	8	1800	40.0	7.8	0.35	451	100	355

No. 9 ~ No. 14 の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔体に、約 450 nm にピーク波長を持つ



発光が見られた。焼結助剤として  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  量が増加するほど輝度は高くなった。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明は、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、カソードルミネッセンスにより可視光または紫外線を発光する機能をもつ窒化ケイ素多孔体であって、細孔制御が容易で高強度であり、透過性能の高い発光デバイスやろ過フィルタとして適している。特に  $\text{Gd}$  を含むものは紫外線を発光する機能に優れている。

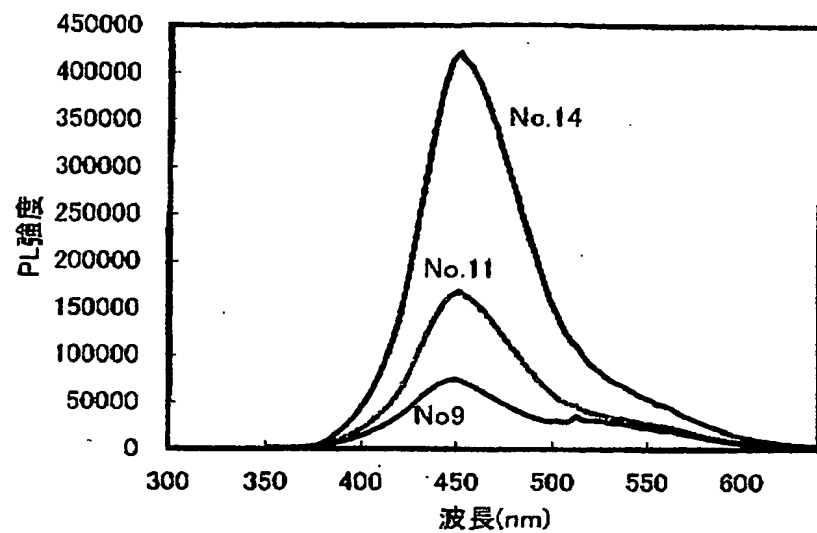
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 2 の No. 9、11、14 の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体の発光スペクトルである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 細孔制御が容易で、高強度であり、透過性能が高く、耐熱衝撃性が低い多孔体を提供する。

【解決手段】 平均アスペクト比が3以上の柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子と少なくとも1種の希土類元素を含む酸化物系結合相からなる多孔体であって、エレクトロルミネッセンス、フォトルミネッセンス、カソードルミネッセンスにより可視光線または紫外線を発光する機能を持つことを特徴とする窒化ケイ素多孔体。柱状 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子表面又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体の表面が光触媒機能を有する粒子又は膜で被覆されていてもよい。

【選択図】 なし

特 2003-148029

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-148029
受付番号	50300870653
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 6月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 5月26日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名	住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**